

2020年 1月27日

「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

氏名 小 椋 厚 志 (印)

(副査) 理工学部 専任准教授

氏名 勝 俣 裕 (印)

(副査) 理工学部 客員教授

氏名 昌 原 明 植 (印)

1 論文提出者 横川 凌

2 論文題名

次世代熱電発電デバイスへ向けた微細構造 Si および SiGe のフォノン物性評価に関する研究
(Study on phonon properties of Si and SiGe fine structures for next-generation thermoelectric device)

3 論文の構成

本論文は次の 10 章から構成されている。

- 第1章 序論
- 第2章 フォノン物性とフォノン評価技術
- 第3章 ラマン分光法による酸化膜被覆型Siナノワイヤ界面近傍の熱伝導特性評価
- 第4章 ラマン分光オペランド計測による熱電発電 Si ナノワイヤデバイスの温度評価
- 第5章 液浸ラマン分光法による高 Ge 濃度 SiGe の Ge 濃度定量の検討
- 第6章 無歪 Bulk SiGe 単結晶と液浸ラマン分光法を用いた高濃度 SiGe フォノン変形ポテンシャルの導出
- 第7章 熱電発電デバイス応用へ向けた組成傾斜 SiGe ワイヤの微細構造評価
- 第8章 X 線非弾性散乱法による Bulk SiGe 混晶フォノン分散関係評価
- 第9章 X 線非弾性散乱法で観測される Bulk SiGe の低エネルギー側スペクトルの考察
- 第10章 総括と今後の展望

4 論文の概要

現代世界におけるキーワードの 1 つとして、SDGs(Sustainable Development Goals:持続可能な開発目標)がある。SDGs とは、2001 年に策定されたミレニアム開発目標(MDGs)の後継として、2015 年 9 月の国連サミットで採択された「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」に記載された 2016 年から 2030 年までの国際目標であり、持続可能な世界を実現するための 17 のゴール・169 のターゲットから構成され、地球上の誰一人として取り残さない(leave no one behind)ことを誓っている。本論文が示す成果が直接関連する SDGs は、持続可能な開発目標のうち「目標 12.: 持続可能な生産消費形態を確保する。」「目標 13.: 気候変動及びその影響を軽減するための緊急対策を講じる。」であり、わが国が定めた SDGs 実施指針の中では「実施指針⑧省エネ・再エネ、気候変動対策、循環型社会」に対応するが、人類の生存と知的活動を根源から支えるエネルギー問題は、SDG のすべてを支える根幹といっても過言ではない。

一方、現代社会において情報端末が急速に普及し、今後はあらゆる「モノ」がワイヤレス通信により情報交換や制御できる「モノのインターネット(IoT: Internet of Things)社会」、および社会に膨大なセンサーネットワークを張り巡らすことで地球規模の課題解決に導くトリリオンセンサ社会が到来すると期待されている。莫大な情報量処理に対応する IoT、トリリオンセンサ社会へ向けてウェアラブル機器が発達すると共に超小型化・軽量化され電源からの供給が難化し、未だエネルギー収支、電源技術の観点で課題が残っている。

本論文が提起する熱電発電技術は、半永久的に動作するエナジーハーベスティング技術の一つとして注目されており、また体温発電にも応用できることからウェアラブルおよびセンサデバイスとの相性が良い。現在の熱電発電材料は高い熱電性能を有する BiTe 系を用いられることが多いが、低機械的強度、および毒性が高いためウェアラブルデバイスやセンサーに不向きである。そこで近年、既に半導体デバイスとして使用され、無毒で資源量も豊富である Si が新たな熱電材料の候補として注目されている。Si ナノワイヤ(SiNW: Si Nanowire)は従来の Bulk Si と比較して熱伝導率が大きく低下し、熱電性能が飛躍的に増加するという報告例があり、現在様々な研究が行われている。また、Si と Ge の混晶である SiGe は古くから熱電発電材料として実用化されており、無人探査機ボイジャーの熱電発電モジュールにも適用された実績も持つ。さらに SiGe 混晶は Ge 濃度の制御が容易であり、また Ge 濃度によって熱伝導率が顕著に変化することが報告されており、混晶化による熱伝導率低減は有効であることを示している。

以上のように、Si および SiGe は次世代熱電材料として有望視されているものの微細化、および混晶化に伴い熱伝導機構が複雑になり、その理解が困難になりつつある。半導体内で熱エネルギーを輸送する媒体は主に格子振動を量子化したフォノンで決められ、様々なデバイスの熱問題を考える上でフォノン物性の測定は非常に重要である。しかしながら、現状ではデバイスや材料の電気特性、もしくは巨視的な熱特性(熱伝導率)の評価が大部分を占めており、直接フォノン物性を測定して微小領域の温度分布、熱伝導低下の起源を評価した例は非常に数少ない。

このような背景を鑑み、本研究ではフォノンエネルギーを直接観測することができるラマン分光法、X 線非弾性散乱法(IXS: Inelastic X-ray Scattering)に着目し、Si および SiGe のフォノン物性を詳細に評価することを検討している。ラマン分光法および IXS 法から得られるフォノン物性を基に Si、および SiGe の熱伝導の微視的な起源を評価し、またこれらの手法を応用し、新たな微小領

域の熱伝導特性評価手法として提案することで、IoT・トリリオンセンサ社会に求められる次世代半導体および熱電発電デバイスの性能向上に貢献することを本研究の目的としている。

本論文は全 10 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景として IoT・トリリオンセンサ社会に求められるエネルギーハーベスティング技術の一つとして熱電発電技術を示している。さらに次世代熱電発電材料の候補として Si、SiGe が挙げられ、微細化、混晶化に伴いフォノン物性を詳細に把握することが重要であることを示し、ラマン分光法および IXS 法を用いて熱伝導の微視的な起源を評価することが本研究の目的であることを述べている。

第 2 章では、フォノン物性について、およびラマン分光法と IXS 法を中心にフォノン評価技術について紹介している。

第 3 章では、UV ラマン分光法による酸化膜被覆型 SiNW 界面近傍の熱伝導特性評価について述べている。SiNW に酸化膜を被覆することで熱伝導率が顕著に低下することが分子動力学シミュレーションを用いて予測されている。しかし、未だ酸化膜/Si ナノワイヤ界面近傍における熱伝導特性を評価した例がないことを示したうえで、本研究では異なるプロセスで作製した酸化膜/Si ナノワイヤ界面に対しラマン分光法を用いて評価している。その結果、Ar⁺イオン照射を行うことで SiNW の熱伝導率が増加することが明らかになり、SiNW の界面状態と熱伝導特性は密接な関係をもつことが示された。本研究により SiNW 熱電発電デバイスの高性能化、熱伝導率低下の実現には SiNW デザインの最適化のみではなく酸化膜被覆プロセスが重要であることが示された。

第 4 章では、熱電発電 Si ナノワイヤデバイスの温度評価技術について、熱電発電デバイスでは半導体デバイスと同様に微細化が進行し、それに伴いデバイス極微小領域での温度分布測定が困難になりつつあることが示されている。このような背景を鑑み、本研究ではラマン分光法を応用し、ラマン分光器の試料ステージに温調プローバを設け、局所的に温度差を与えながらラマンスペクトルを測定するラマン分光オペランド計測を提案し、熱電発電 Si ナノワイヤデバイスに生じる温度差を測定している。その結果、時間が経過するにつれラマンスペクトルが低波数側にシフトすることが明らかになり、デバイス極微小領域における温度上昇による影響であることが確認された。これらの結果を踏まえ、本研究で提案されたラマン分光オペランド計測は従来の温度評価手法であるサーモグラフィに代わり、はるかに空間分解能の優れた新たな極微小領域の温度測定手法として有用であることが示された。

第 5 章では、液浸ラマン分光法による高 Ge 濃度 SiGe の Ge 濃度定量の検討について述べている。ラマン分光法は Ge 濃度評価手法として実際に用いられているものの、ラマンシフトから算出する際、歪の情報も反映されるため、複雑な歪が印加された極微細 SiGe デバイスではラマンシフトから Ge 濃度を算出することが困難である。このような背景を鑑み本研究では SiGe 混晶特有の局在振動モード(LVM: Local Vibrational Mode)というフォノンモードに着目し、LVM のラマンスペクトル強度は Ge 濃度に強く依存していることを踏まえ、新たな Ge 濃度定量方法について検討している。

第 6 章では無歪 Bulk SiGe 単結晶と液浸ラマン分光法を用いた高濃度 SiGe フォノン変形ポテンシャル(PDPs: Phonon Deformation Potentials)の導出について述べている。歪はキャリア移動度向上等に直接影響するため高精度な歪評価が求められる。ラマン分光法は SiGe の Ge 濃度に加えて歪評価にも適用可能性があることが示されている。ラマン分光法による SiGe の歪評価を実現するに

は、無歪ラマンシフト、歪換算係数、およびラマンシフトから応力へ変換する際に必要な PDPs を高精度に把握する必要がある。本研究では、まず無歪 Bulk SiGe を用いて無歪ラマンシフトを高精度に算出することを検討し、そして液浸ラマン分光法と組み合わせ、ラマン分光法における SiGe の歪換算パラメータ導出を試みている。無歪 Bulk SiGe から Ge-Ge モードのラマンシフトと Ge 濃度の関係から導出した無歪ラマンシフトの関係を表す式と、液浸ラマン分光法により得たフォノンスペクトルから Ge-Ge モードの PDPs、歪換算係数を導出した結果、Ge 濃度によらずほぼ一定の値を示すことが明らかになり、先行研究の第一原理計算の結果と良い一致を示すことが確認された。

第 7 章では熱電発電デバイス応用へ向けた組成傾斜 SiGe ワイヤの微細構造評価について述べている。熱電性能向上を目的に SiGe 構造が提案されている中で、組成傾斜構造を有する SiGe はエネルギーバンド構造が連続的に変化し熱電特性が改善するという報告例がある。本研究では熱電発電デバイス応用へ向けて急速溶成長法で作製された組成傾斜 SiGe ワイヤ、Ge 濃度の組成分布、面方位、応力等ラマン分光法を中心に用いて評価を行い、Si シード層から離れるにつれ、面方位が回転、および異方性応力が印加されていることが明らかにしている。

第 8 章では、meV 分解能でフォノンスペクトルが観測可能な高輝度放射光を用いた IXS 法による Bulk SiGe 単結晶のフォノン分散関係評価を行い、広い Ge 濃度範囲の試料について、光学・音響モード分散の測定に成功している。特に、高 Ge 濃度 SiGe 音響フォノン分散曲線が Bulk Ge とほとんど変わらないことから、群速度も Bulk Ge とほぼ同等であることが示唆され、高 Ge 濃度側での熱伝導率低下の起源は群速度の低下ではなく、フォノン寿命の低減に強く起因することが述べられている。

第 9 章では IXS 法で観測された Bulk SiGe の低エネルギー側スペクトルについて、より詳細な考察を加えている。Bulk SiGe のフォノン分散測定において、光学・音響モードとは異なる新たな IXS スペクトルが低エネルギー側で観測されたことを示し、このスペクトルに関して詳細に考察し、音響モードとの関係およびスペクトルの起源等を IXS 法で評価している。Ge-Ge モード由来の LVM、2 フォノン励起等様々な可能性を検討したが現段階の結果のみでは特定することが難しいと結論している。しかし、Ge 濃度が減少するに伴ってスペクトル強度が増加していることから、Si 原子の存在が重要であることが考えられ、SiGe 混晶の熱伝導特性をフォノン物性的観点から理解するには、光学・音響モードのフォノン分散曲線に留まらず、混晶によって出現する他のフォノンスペクトルの理解も重要であることが示されている。

第 10 章では、本研究の総括を示し、Si、SiGe に関するフォノン物性評価に関し今後の展望について述べている。

以上、本研究ではラマン分光法を用いて次世代熱電発電デバイスへ向けた Si、SiGe のフォノン物性を明らかにしている。さらに IXS 法も取り入れ、これまで不明瞭であった SiGe のフォノン分散関係の導出にも成功している。これらは、今後の熱電発電デバイスの実用化と高性能化の基礎となる重要な成果であり、本研究で得られた知見を、今後の先進ウェアラブル IoT 情報端末機器の電源開発に活かすことにより、さらに高度な情報化社会の実現と、エネルギーの高効率化、CO₂ 排出の削減につながることが期待され、持続可能で豊かな社会の実現に大きく貢献することが期待される。

5 論文の特質

電子（エレクトロン）、光子（フォトン）に続いて、フォノンに関して、その基礎科学的な理解の進展を前提に工業的に利用しようとする、フォノンエンジニアリングの考え方が、科学技術振興機構（JST）から報告書が出版されるなど、大きな注目を集めている。本論文では、次世代熱電発電素子として、現在の LSI と整合性の高い Si および SiGe 混晶の利用を想定し、熱伝導に関与し性能を決定する基礎特性となるフォノンの全体像を明らかにしている。LSI と整合性の高い次世代熱電素子の実用化は、無給電 IoT 情報端末の実現を通して、今以上に便利な社会の実現に寄与する。さらに、橋やトンネル道路などの構造物に無給電センサーを張り巡らせることで、強靱かつ災害に強い国土の構築に貢献する。また、世界中に 3 次元的に張り巡らせたセンサー網を無線でつなぐことが可能となり、地球温暖化対策の基礎データを提供する。また、有力な再生可能エネルギーの供給源として、二酸化炭素の排出がないクリーンで場所を選ばない電力供給を可能とする。

このように、世界のエネルギー問題や地球温暖化の解決に寄与する公益性の高い研究テーマに対して、逆格子空間におけるフォノン分散の全体像を実測的に明らかにするという、極めて基礎的な科学に立脚する研究成果をもって貢献する道筋を示した点に本論文の最大の特質がある。

6 論文の評価

本論文で得られた成果は、LSI では身近な、したがって LSI との親和性の高い材料とプロセスを用いつつ、新しい概念を取り入れることで、次世代熱電発電デバイスを実現するための極めて重要な基礎特性を提供している。さらに、その目的を達成するために、単結晶 Bulk SiGe を用いる、X 線非弾性散乱法という中性子散乱と違って今まであまり注目されてなかった放射光技術を用いる、ラマン分光測定に関して液浸技術や自作の温調プローバを併用する、など独創性の高いアプローチを行使したことが認められる。

本研究で得られた成果はその新規性と完成度が高いものであり、実用性にも富んでいることが認められる。また、これらの成果に対する学会での評価は高く、多数の論文出版や招待講演につながっている。本研究の質は高く、その独創性に対して高い評価を与えることができる。

7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士（工学）の学位を授与するに値するものと判定する。

以 上